

POLYTHIOL

Patent Number: JP1090169
Publication date: 1989-04-06
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP1090169
Application Number: JP19870244952 19870929
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C149/20; C09K3/00
EC Classification:
Equivalents: JP2076482C, JP7116128B

Abstract

NEW MATERIAL:A polythiol expressed by the formula (R is H or mercapto).

EXAMPLE:Bis(2-mercaptoproethyl thiomalate).

USE:Useful as a polymerization regulator, raw material for synthetic resins, crosslinking agent, vulcanizing agent, curing agent for epoxy resins, agent for forming metallic complexes, biochemical drug and additive for lubricating oils. Especially, sulfur-containing polyurethane resins obtained by thermally polymerizing a polyisocyanate, such as xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate or hexamethylene diisocyanate, have a high-degree refractive index and low decomposability and excellent other various physical properties and are useful as optical parts, etc.

PREPARATION:2-Mercaptoethanol is reacted with thiomalic acid, 2,3- dimercaptosuccinic acid, etc., in the presence of an acid catalyst, such as p- toluenesulfonic acid, at 60-200 deg.C while removing formed water to the outside of the system to afford the aimed compound expressed by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-90169

⑤Int.Cl. ¹	識別記号	厅内整理番号	④公開 昭和64年(1989)4月6日
C 07 C 149/20		7188-4H	
C 09 K 3/00	106	7537-4H	
// C 08 G 59/40	NJK	7602-4J	
65/34	NQS	6944-4J	
C 09 K 15/12		6926-4H	
C 10 M 135/26		6926-4H	
C 10 N 30:10		8217-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑥発明の名称 ポリチオール

⑦特願 昭62-244952

⑧出願 昭62(1987)9月29日

⑨発明者 金村 芳信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑩発明者 笹川 勝好 神奈川県横浜市港北区北折吉田町151

⑪発明者 今井 雅夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸町1-11-10

⑫出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

1. 発明の名称

ポリチオール

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 (I)



(式中、Rは水素原子又はメルカブト基を表す。)
で表されるポリチオール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なポリチオールに関するものである。これらのポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤等として広範囲な用途を有するものである。

(従来の技術)

近年ポリチオール化合物は、樹脂の改質すなわち架橋や酸化防止に利用され始めている。

(発明が解決しようとする問題点)

例えば、ベンタエリスリトリールテトラキス(2-メルカブトアセテート)および、ベンタエリスリトリールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)をポリイソシアネートと反応させた合硫ウレタン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に比べ、良好な諸物性を有しているが、特に屈折率と分散のバランスの面からは未だ高度なものとは言えない。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、ベンタエリスリトリールテトラキス(2-メルカブトアセテート)、ベンタエリスリトリールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)を用いた場合よりもより高度の屈折率と分散特性を有し、かつ、それら以外の諸物性でも同等又はより高度の物性を有する樹脂原料について観察研究を行った。その結果、本発明のポリチオールを用いることにより、この目的を成就しうることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ポリウレタン樹脂の原料としても有用な、一般式 (I)



(式中、Rは水素原子又はメルカブト基を表す。)で表されるポリチオールを提供するものである。

本発明の新規なポリチオールは具体的には、チオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)等の化合物である。

これらの化合物は、2-メルカブトエタノールとチオリンゴ酸、2,3-ジメルカブトコハク酸等を、無溶媒または、溶媒中で、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの触媒を加えたのち、60~200°Cに加熱し、生成する水を系外に除去しながら反応させ、反応終了後、反応液を冷却し、希アルカリ水溶液、水で洗浄し、溶媒を用いた場合は、溶媒を除去して得ることができる。なお、溶媒を用いる場合は、原料と反応性を有しないヘキサン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンなどの炭化水素類、テトラクロロエタン、クロロホルム、モノクロルベンゼンなどのハロゲン化炭

化水素類などを使用する。

(作用)

かくして得られる本発明の新規なポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有し、特にキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと加熱重合して得られる樹脂は、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)や、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)を用いた樹脂に比べ、高密度の屈折率と低分散性を有し、かつ、その他の諸物性も良好な、光学部品などに有用な含硫ポリウレタン樹脂である。

(実施例)

以下実施例を示す。

実施例-1

チオリンゴ酸25.22g、をベンゼン100mlに懸濁させ、p-トルエンスルフォン酸0.2gを加え、た後、2-メルカブトエタノール27.56g加え、加熱還流させた。反応の進行に従い生成する水を留去し、その量が5.8gとなったところで加熱を終了した。次に5%重炭酸ソーダ水溶液で系を洗浄したのち、水で洗浄し、ベンゼン層を硫酸ナトリウムで乾燥後、残っている溶媒を減圧濃縮して、無色のシロップ38.36gを得た。

	C	H	S
元素分析値(%)	35.31	5.18	35.43
計算値(%)	35.54	5.22	35.57
NMR δ CDCl ₃ ,			

δ=1.50(1、2H、SH×2)

2.14(d、1H、SH)

2.71(m、6H、HSCH₂CH₂OCOCH₂CHCOOCH₂CH₂SH)

3.68(m、1H、HSCH₂CH₂OCOCH₂CHCOOCH₂CH₂SH)



実施例2

実施例1においてチオリンゴ酸の代わりに2,3-ジメルカブトコハク酸36.01gを用いた以外は、実施例1と同様にして無色透明のシロップ40.58gを得た。

	C	H	S
元素分析値(%)	31.35	4.58	41.38
計算値(%)	31.77	4.67	42.40

NMR δ CDCl₃,

δ=1.52(m、2H、SH×2)

2.16(m、2H、SH)

2.68(m、4H、(HSCH₂CH₂OCOCH₂)₂SH)

3.67(m、2H、(HSCH₂CH₂OCOCH₂)₂SH)

4.12(m、4H、(HSCH₂CH₂OCOCH₂)₂SH)

使用例1

実施例1で得られたチオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)18.1g、m-キシリレンジイソシアネート18.8gを混合し、ジブチルチ

ラウレート0.01gを加え均一とした後、シリコン系焼付タイプの離型剤で処理をしたガラスモールドとテフロン製ガスケットよりなるモールド型中に泡入した。次いで80℃で3時間、100℃で2時間、120℃で3時間加熱した後、冷却し、モールドから取り出した。この樹脂は屈折率1.62、アッペ数35であり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

比較例1

ベンタエリスリトルテトラキス(2-メルカブトアセテート)21.6g、m-キシリレンジイソシアネート18.8gを混合し、使用例1と同様の方法で重合を行い樹脂を得た。得られた樹脂は、屈折率1.60、アッペ数35であり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

出願人 三井東圧化学株式会社